

Moderní způsoby využití chmelových pryskyřic

663.423-547.914

Ing. JAROSLAV ČEPIČKA, CSc., Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

Předneseno na 3. konferenci o hodnocení výrobků nápojového průmyslu v Plzni 1. 6. 1978

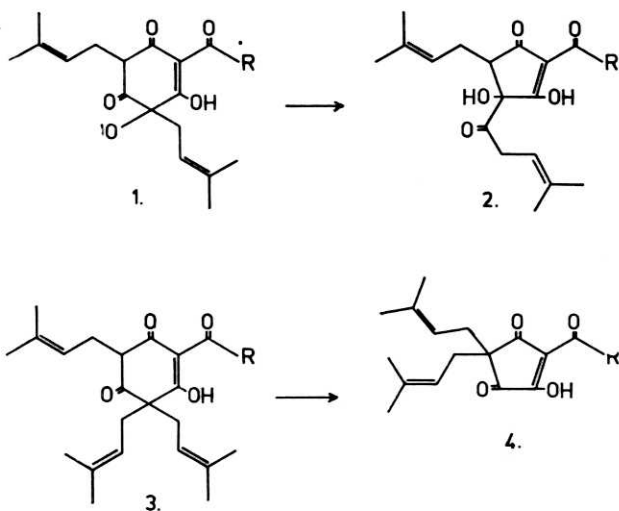
Obrovské pokroky chemie v posledních letech způsobily prudký rozvoj moderních technologických postupů v téměř všech sférách průmyslové výroby. Vědecký a technický pokrok se začal stále více prosazovat i v tak tradičních výrobních oblastech, jakými jsou pivovarský průmysl a chmelařství. Přestože naše země patří ve výrobě piva i v pěstování chmele tradičně k nejpřednějším státům světa, nutno přiznat, že některé moderní poznatky z oblasti chemie chmelových pryskyřic pronikají do sféry praktického využití jen velmi pozvolna.

Chmel patří svou cenou k nejdražším pivovarským surovinám a ani jeho současná několikaletá světová produkce nemůže vést k uspokojení nad současným stavem. Je všeobecně známou skutečností, že využití chmelových pryskyřic v průběhu pivovarského výrobního procesu je velmi nízké [1, 2]. V klasické technologii je chmel dávkován zpravidla na třikrát v množství od 180 do 500 g/hl během chmelovaru, který zpravidla trvá dvě hodiny. Tím se dosáhne konečného využití chmelových pryskyřic dodaných do mladiny jen z 15–25 %, podle podmínek ostatních fází technologického procesu [2, 3]. Je proto pochopitelné, že pivovarský výzkum v celém světě neustále hledá jiné možnosti technologického zpracování chmele, aby se docílilo vyššího využití pivovarsky cenných chmelových pryskyřic, případně dalších složek chmele a tím se i pozitivně ovlivnila celková ekonomika výroby piva.

měkkých a tvrdých pryskyřic. Z technologického hlediska jsou důležitější α -hořké kyseliny, které se při chmelovaru mění na iso- α -hořké kyseliny [vzorec 2], jež dávají mladině a pivu charakteristickou hořkou chuť [4]. U β -hořkých kyselin probíhá reakce přeměny na hulupony [vzorec 4], někdy též zvané iso- β -kyseliny [5]. Tyto isomerační a transformační reakce jsou nejdůležitějšími chemickými reakcemi chmelových pryskyřic v pivovarském procesu a prakticky rozhodují o využití chmele. Za podmínek slabě kyselé reakce a při 100 °C se za dobu 2 hodin přemění pouze okolo 60 % α -kyselin a jen 20 % β -kyselin. Zbývající hořké kyseliny zůstanou zčásti nepřeměněny a zčásti se mění na jiné produkty s menším technologickým významem, přičemž jen část vzniklých produktů přechází do roztoku [6].

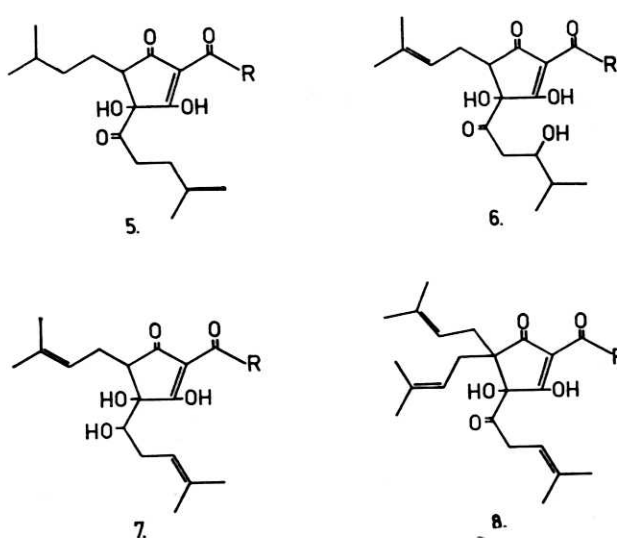
Jednotlivé odrůdy chmele se liší obsahem α -hořkých a β -hořkých kyselin i měkkých a tvrdých pryskyřic, takže dosud nejčastěji používané dávkování chmele podle hmotnosti vede za jinak stejných podmínek k mladinám a pivům se silně kolísající hořkostí. Dalším problémem je chemická nestálost α -hořkých a β -hořkých kyselin, která má za následek jejich velmi nízký obsah u starších a špatně skladovaných chmelů.

Tyto skutečnosti vedly ke snahám nalézt vhodnější způsoby využití chmelových pryskyřic a tak byly po-



Obr. 1.

Chmel, resp. chmelové hlávky obsahují kromě základní rostlinné hmoty tvořené především celulózou tři hlavní pivovarsky cenné skupiny látek, a to pryskyřice, polyfenolové látky neboli třísloviny a silice. Nejdůležitější jsou chmelové pryskyřice a z nich pak základní složky α -hořké kyseliny a β -hořké kyseliny [strukturní vzorce 1. a 3]. V obou případech jde o látky v nativní formě prakticky nehořké, velmi málo rozpustné ve vodě a chemicky značně nestálé. Z α -hořkých a β -hořkých kyselin se isomeračními, oxidačními a hydrolytickými reakcemi odvozují ostatní složky přirozených chmelových pryskyřic zahrnovaných do frakce



Obr. 2.

stupně zavedeny upravené chmelové preparáty, chmelové extrakty a isomerované chmelové extrakty. Dále byly objeveny hydratované iso- α -kyseliny [vzorec 6], tetra-hydro-iso- α -kyseliny [vzorec 5], redukované iso- α -kyseliny [vzorec 7] a isopentenyl-iso- α -kyseliny [vzorec 8], které vykazují hořkostní účinky iso- α -kyselin a přitom jsou mnohem stálejší k oxidaci a hydrolýze, nebo mají jiné příznivé vlastnosti [7, 8, 9, 10]. Kromě toho byly připraveny i čistě synteticky některé chmelové pryskyřice, ovšem jejich výroba je dosud ekonomicky poměrně nevýhodná [11, 12].

Základním procesem pivovarské technologie, při němž

se rozhoduje o efektivnosti využití chmelových pryskyřic a ostatních složek chmele je především chmelovar a v menší míře i procesy chlazení mladiny a hlavní kvašení. Z teorie pivovarské výroby vyplývá, že chmelovar má za účel kromě jiného zkoncentrování mladiny, sterilaci mladiny, inaktivaci enzymů, vytvoření lomu a převedení hořkých chmelových látek do roztoku. Jednotlivé složky chmele přitom hrají důležitou roli pouze v posledních dvou případech. Ze chmele přecházejí do mladiny všechny rozpustné složky. Podmínky chmelovaru nejsou přechodu chmelových pryskyřic do mladiny zcela příznivé, ale s ohledem na ostatní fáze technologie je nelze příliš měnit. Jsou však příčinou toho, že účinnost využití chmelových pryskyřic je v celém procesu tak nízká.

Z fyzikálně chemického hlediska je využití chmelových pryskyřic určováno především jejich extrakcí ze chmele či chmelového extraktu do roztoku, jejich isomeračními, transformačními a hydrolytickými reakcemi a konečně stabilitou vzniklých produktů v roztoku. První dva děje probíhají při chmelovaru a jejich účinnost je převážně určena strukturou a vlastnostmi jednotlivých pryskyřic. Třetí děj probíhá při chlazení mladiny a při hlavním kvašení a uplatňují se zde hlavně fyzikální jevy, jako snížení rozpustnosti při nižších teplotách, adsorpce na vyloučený lom a jemný kal a především silné snížení rozpustnosti hydrofobních molekul pryskyřic při poklesu pH během hlavního kvašení [13, 14].

Moderní způsoby využití chmelových pryskyřic vycházejí z uvedených poznatků. Základním a prvotním předpokladem přechodu na racionální chmelení je dávkování na základě chemického složení a nikoliv pouze podle hmotnosti chmele. Dnes již všechny vyspělé pivovarské země tuto zásadu zachovávají a i u nás se pravděpodobně k tomuto způsobu dávkování chmele přistoupí. Existuje řada empiricky vyzkoušených vztahů pro dávku chmele počítanou především z obsahu α -kyselin a částečně též z obsahu ostatních měkkých pryskyřic, případně i tvrdých pryskyřic. Mnohé z nich byly ověřeny i v našich podmínkách a jsou dobrým předpokladem k dosažení lepších výsledků v hospodaření chmelem, než poskytovala dosavadní klasická technologie [15, 16].

Prvním krokem proti tradiční technologii bylo zavedení chmelových extraktů, které i přes počáteční rozpaky se rychle v šedesátých letech rozšířilo prakticky do všech pivovarů. Jejich použití sice výrazně nezvyšuje využití chmelových pryskyřic, snižují se však náklady spojené se zpracováním lisovaného hlávkového chmele. Dalším krokem bylo zavedení mletých a granulovaných chmelů, kdy se již dosáhlo vyšší účinnosti přechodu chmelových pryskyřic do mladiny následkem lepšího průběhu isomeračních reakcí, zejména u α -kyselin. Při chmelovaru se dosahuje až o 20 % vyšších výtěžků, které jsou však částečně eliminovány během hlavního kvašení, takže celkový zisk je 5 až 15 % oproti klasické technologii.

Všechna tato zlepšení však nepřekonávají základní nedostatek chmelovaru, a to nepříznivou reakční rovnováhu isomerace α -hořkých kyselin. Teprve snahy o postupné dávkování jednotlivých složek chmele, případně chmelových pryskyřic předem již isomerovaných nebo jinak chemicky upravených, zaručuje podstatné zvýšení jejich využitelnosti. Za tím účelem byly připraveny a dnes jsou již průmyslově běžně vyráběny isomerované chmelové extrakty. Výchozím materiálem pro jejich výrobu je buď hlávkový chmel, nebo klasický chmelový extrakt. Extrakci selektivním organickým rozpouštědlem se oddělí frakce α -hořkých kyselin, které se podrobí řízené katalytické isomeraci v alkalickém prostředí, kdy se dosahuje výtěžků 80 až 95 %. Po okyse-

lení, zpětné extrakci organickým rozpouštědlem a jeho odpařením se získá koncentrát iso- α -hořkých kyselin, které se případně ještě dále přečišťují podle účelu použití. Takto získané isomerované chmelové extrakty se potom mohou podle čistoty dávkovat buď na konci chmelovaru, nebo ještě lépe až v konečných fázích výroby piva a vynechat tak stadium tvorby lomu při chmelovaru, chlazení mladiny a pokles pH při hlavním kvašení, tedy operace, při nichž dochází k největším ztrátám chmelových pryskyřic. Nevýhodou tohoto postupu je buď značný odpad z původní hmoty chmele, která se nevyužije, nebo nutnost použití této části chmele obsahující β -hořké kyseliny a ostatní pryskyřice odděleně již od počátku chmelovaru, spolu s polyfenolovými látkami a silicemi [17, 18].

Další zlepšení představují komplexní nebo též plnohodnotné isomerované chmelové extrakty obsahující nejen isomerované α -kyseliny, ale obdobným způsobem, tj. po selektivním oddělení specifickým rozpouštědlem β -hořké kyseliny transformované na hulupony. Reakce probíhají zpravidla v reaktorech na specifických nosičích za katalytického účinku kysličníků kovů. K dosažení dokonalé rozpustnosti a tím i získání možnosti dávkování až do hotového piva jsou někdy isomerované chmelové pryskyřice převáděny na draselné, sodné nebo hořečnaté soli. Často jsou tyto extrakty dodávány ve formě sirupů či past obsahujících kromě isomerovaných chmelových pryskyřic s vysokou hořčící účinností ještě látky pro stabilizaci koloidního stavu, což bývá nejčastěji cukerný sirup nebo želatina a emulgátor pro snazší rozpouštění, případně ještě prostředek proti přepečňování [19, 20, 21].

Ještě výhodnější se zdají být takové komplexní isomerované chmelové extrakty, v nichž jsou iso- α -kyseliny resp. hulupony chemicky přeměněny např. redukcí borohydridem sodným nebo hydridem lithným na tetrahydroderiváty nebo redukované iso- α -kyseliny, čímž se dosáhne velké chemické stálosti a odolnosti proti další oxidaci, případně hydrolýze, přičemž hořčící vlastnosti zůstávají zachovány. Tyto extrakty zaručují např. stálost piva proti sluneční příchuti. Extrakty obvykle obsahují přidaný glycerin nebo propylenglykol k zlepšení emulgeace a dispersibility ve slabě alkoholickém vodném prostředí, neboť zredukované postranní alifatické řetězce v molekulách poněkud snižují rozpustnost ve srovnání s původními iso- α -kyselinami [22, 23].

Nejdokonalejšími dosud připravenými preparáty z přirozených chmelových pryskyřic jsou čisté iso- α -kyseliny, dodávané většinou ve formě draselných nebo sodných solí. Jejich vysoká rozpustnost a čistota umožňují dávkování přímo do hotového piva a tím upravení hořkosti na požadovanou hladinu. Účinnost jejich využití se blíží hodnotě 100 %, jejich cena je však prozatím vysoká a také nejsou zcela vyjasněny otázky vhodnosti těchto preparátů pro některé druhy pív. Použití isomerovaných chmelových extraktů a preparátů však vždy vyžaduje současné použití dalších podílů chmele, tj. polyfenolů a silic, zpravidla ve formě více-dílných extraktů. Často se dodává současně isomerovaný extrakt spolu se základním extraktem obsahujícím polyfenoly a určitou část silic získanou frakcionovanou destilací. Základní extrakt s tříslivinným podílem a částí silic je určen pro dávkování na počátku chmelovaru, aby byla zaručena dostatečná tvorba lomu a dosaženo vhodného arómatu odpovídajícího vyráběnému typu piva [24].

Poslední skupinu tvoří syntetické chmelové pryskyřice, které již byly vyzkoušeny v provozních podmínkách s úspěšnými výsledky a v případě, že se podaří vyřešit problémy jejich levné výroby, mohly by se stát vážnými konkurenty alespoň některých složek chmele.

Dosud však logicky trvá snaha o používání přirozených pryskyřic, neboť zavedení syntetických pryskyřic by přineslo pravděpodobně řadu problémů sahajících mimo oblast pivovarské technologie.

Z uvedeného přehledu široké řady různých možností jak zlepšit dosud málo účinné využívání přirozených chmelových pryskyřic vyplývají i ekonomické důsledky pro celý výrobní proces. Při současné spotřebě chmele v ČSR přibližně 4500 t ročně by zlepšení o každých 10 % v celostátním měřítku představovalo úsporu 450 t. Toto množství chmele převedené na chmelový extrakt, který je požadovaným vývozním artiklem, nebo přímo exportované se může stát vhodným zdrojem deviz, tolik potřebných pro další technický rozvoj pivovarského průmyslu.

Literatura

- [1] DE CLERCK J.: Lehrbuch der Brauerei, 2. Aufl., Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin 1974
- [2] HOUGH, J. S., BRIGGS, D. E., STEVENS, R.: Maltng and Brewing Science, Chapman and Hall, London 1971
- [3] FINDLAY, W. P. K.: Modern Brewing Technology, MacMillan Press, London and Basingstoke 1971
- [4] VERZELE, M., ANTEUNIS, M., ANDERWEIRELDT, F.: J. Inst. Brew. 71, 1965, s. 232
- [5] AITKEN R. A., BRUCE A., HARRIS J. O., SEATON J. C.: J. Ins. Brew. 76, 1970, s. 29
- [6] ČEPIČKA J., MOŠTEK J., ŠOLINOVÁ H.: Sborník VŠCHT E 35, 1972, s. 177
- [7] VERZELE M., DIERCKENS J.: J. Inst. Brew. 75, 1939, s. 449
- [8] KOKUBO A., KUROIWA Y.: Rep. Res. Lab. Kirin Brew. Co. 11, 1963, s. 33
- [9] VERZELE M., KHOKHER A.: J. Inst. Brew. 73, 1967, s. 255
- [10] MAES L., ANTEUNIS M., VERZELE M.: J. Inst. Brew. 75, 1970, s. 251
- [11] ASHURST P. R., LAWS D. R. J.: J. Inst. Brew. 73, 1967, s. 535
- [12] HARTL A., REININGER W.: E. B. C. Proceedings, Nice, 1975, s. 141
- [13] SCHILFARTH H., RINKE W., SOMMER G.: Monatschr. f. Brau. 19, 1936, s. 187
- [14] ČEPIČKA J.: Kandidátská disertační práce, VŠCHT, Praha 1970
- [15] HLAVÁČEK F., LHOTSKÝ A.: Pivovarství, SNTL, Praha 1972
- [16] MOŠTEK J., ČEPIČKA J., ŠOLINOVÁ H.: Výzkumná zpráva, VŠCHT, Praha 1970
- [17] ČERNOHORSKÝ V.: Kvasný průmysl 12, 1972, s. 243, 265
- [18] HIDEBRANDT R. P., HAROLD F. V.: U. S. Patent 3 298 835, 1967
- [19] RIGBY F. L.: U. S. Patent 3 730 730, 1973
- [20] BAVISOTO V. S., HANSEN G. L.: U. S. Patent 3 615 630, 1971
- [21] MITCHELL W., LLOYD R. O. V.: U. S. Patent 3 607 298, 1971
- [22] BAYNE P. D.: U. S. Patent 3 419 135, 1968
- [23] TODD P. H.: U. S. Patent 3 486 906, 1969
- [24] VERZELE M.: U. S. Patent 3 686 316, 1972

Čepička J.: Moderní způsoby využití chmelových pryskyřic. Kvas. prům. 24, 1978, č. 10, s. 221—223.

Přehled moderních způsobů využití chmelových pryskyřic v průběhu pivovarského výrobního procesu ve srovnání s tradiční technologií. Nové druhy chmelových extraktů, syntetické chmelové pryskyřice a ostatní chmelové preparáty a jejich přednosti i nedostatky při aplikaci v technologickém procesu. Chemické úpravy přirozených chmelových pryskyřic za účelem zvýšení efektivity jejich využití a některé ekonomické a obchodní aspekty moderního zpracování a využití chmelových pryskyřic.

Чепичка Я.: Современные способы использования хмелевых смол. Квас. прум. 24, 1978, № 10, стр. 221—223.

Обзор современных способов использования хмелевых смол при пивоваренном производственном процессе в сравнении с традиционной технологией. Новые виды хмелевых экстрактов, синтетические хмелевые смолы, остальные хмелевые препараты и их преимущества и недостатки при их применении в технологическом процессе. Химическая обработка естественных хмелевых смол в целях повышения эффективности их применения и некоторые экономические и торговые аспекты современной обработки и использования хмелевых смол.

Čepička J.: Modern Applications of Hop Resins. Kvas. prům. 24, 1978, No. 10, pp. 221—223.

Modern applications of hop resins in a brewing process comparing with a classical technology are reviewed. The suitability of new types of hop extracts, synthetic hop resins and the other hop preparates for their use in the technological process are mentioned. Chemical treatments of native hop resins which increase their efficiency and some economical standpoints are discussed.

Čepička J.: Die modernen Arten der Ausnutzung der Hopfenharze. Kvas. prům. 24, 1978, No. 10, S. 221—223.

Die Übersicht der modernen Arten der Ausnutzung der Hopfenharze bei dem Brauprozeß im Vergleich mit der traditionellen Technologie. Neue Arten der Hopfenextrakte, synthetische Hopfenharze und weitere Hopfenpräparate, ihre Vorteile und Nachteile bei der Applikation im technologischen Prozeß Chemische Aufbereitungen der Naturhopfenharze zum Zweck der Erhöhung der Effektivität ihrer Ausnutzung und einige ökonomische und kommerzielle Aspekte der modernen Verarbeitung und Ausnutzung der Hopfenharze.